

schwindet im nichtrelativistischen Grenzfall. Es ist uns nicht gelungen, irgendwelche Auswahlregeln zu finden, nach denen ein solcher Zustand verboten sein sollte. Aus der speziellen Aussage, daß der Zerfall eines Pseudovektormesons in zwei pseudoskalare Mesonen über das Nukleon-Antinukleonfeld zum mindesten in erster Näherung verboten ist, kann man einen solchen Schluß nicht mit Gewißheit ziehen. Die Transformation der Zwei-Mesonenwellenfunktion zeigt, daß es sich bei diesem Zustand, der antimetrisch in den Relativzeiten ist, um einen relativistischen Effekt handelt.

2. Unter der Annahme, daß zwei pseudoskalare  $\pi$ -Mesonen miteinander über das Nukleon-Antinukleonfeld in Wechselwirkung stehen, zeigt diese Wechselwirkung das folgende Bild: Es gibt eine abstoßende  $\delta$ -Kraft, deren Faktor zwar logarithmisch divergent ist, aber entweder durch Abschneiden endlich gemacht, oder aber durch Renormierung beseitigt werden kann. Wir messen dieser  $\delta$ -Kraft reale Bedeutung bei und nehmen an, daß sie zur Erklärung der Absättigung der Kernkräfte dienen kann. Ferner tritt eine anziehende Kraft von der halben Compton-Wellenlänge des Nukleons auf. Während die  $\delta$ -Kraft einen gebundenen Zustand vom Bahndrehimpuls  $l=0$  ausschließt, ist ein gebundener Zustand mit  $l=1$  möglich.

3. Die vorhergegangenen Rechnungen, die nur in erster störungstheoretischer Näherung durchgeführt worden sind und bei denen außerdem die Mesonenmasse und damit konsequenterweise auch die Bindungsenergie des Doppelmesons gegenüber der Protonenmasse vernachlässigt worden sind, liefern aus der Forderung der Möglichkeit der Existenz eines gebundenen Zustands vom Bahndrehimpuls  $l=1$  eine Bedingung für die Kopplungskonstante zwischen Nukleonen und Mesonen. Nimmt man an, das Doppelmeson sei aus zwei entgegengesetzt geladenen  $\pi$ -Mesonen zusammengesetzt, so muß die Kopplungskonstante etwa den Wert 14 haben. Setzt man es hingegen aus zwei neutralen  $\pi$ -Mesonen zusammen, die eine in der Relativzeit antimetrische Wellenfunktion haben, so ergibt sich die Größenordnung 8. Eine geringfügige Änderung der Kopplungskonstanten führt zu einer großen Änderung der Bindungsenergie des Doppelmesons.

Herrn Professor C. F. v. Weizsäcker bin ich für sein förderndes Interesse und rege Anteilnahme an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Professor W. Heisenberg danke ich für zahlreiche anregende Diskussionen. Herrn Professor L. Biermann möchte ich für die Erlaubnis zur Benutzung der Göttinger Elektronenrechenmaschine, ohne die die numerischen Rechnungen kaum durchführbar gewesen wären, meinen Dank aussprechen.

## Dünne Halbleiterschichten auf Glas

Von ALBRECHT FISCHER

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforsch. 9a, 508—511 [1954]; eingegangen am 26. März 1954)

Durch Zersetzung bestimmter Metallverbindungen an heißen Glasoberflächen können dünne oxydische Halbleiterschichten hergestellt werden. Besonders hohe Leitfähigkeit bei guter Durchsichtigkeit zeigen Schichten aus Zinn- und Indiumoxyd. Die Leitfähigkeit kann durch Zusätze beeinflusst werden. Die charakteristischen Daten der Halbleiterschichten werden angegeben, die gute Durchsichtigkeit wird mit der Drude-Zener'schen Theorie der metallischen Absorption erklärt.

Die Ionenleitfähigkeit von Glas, die namentlich bei höheren Temperaturen auftritt, ist seit langem bekannt. Hier soll nur von derjenigen Leitfähigkeit die Rede sein, welche von Überschuß- oder Defektelektronen erzeugt wird. Glas kann durch und durch oder auch nur oberflächlich leitend gemacht werden. Im ersten Falle werden geeigneten Grundgläsern hohe Prozentsätze von halbleitenden Oxyden ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ) einverleibt. Für viele Zwecke genügt es jedoch, wenn nur die

Oberfläche des Glases leitend ist. Dies kann man erreichen, indem man Gläser mit starkem Gehalt an Blei- oder Wismutoxyd einer mehrstündigen Reduktion im Wasserstoffstrom bei erhöhter Temperatur aussetzt.

Gute Leitfähigkeit der Glasoberfläche kann aber auch dadurch erzielt werden, daß man eine Halbleiterschicht, welche aus Material besteht, welches dem Grundglase nicht angehört, in die Glasoberfläche einbrennt. Hierzu ist in den letzten Jahren



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ein in der Glasindustrie bereits seit dem Mittelalter zur Erzeugung von irisierenden Überzügen bekanntes Verfahren wieder aufgegriffen worden. Man setzt die über 450°C erhitzte Glasoberfläche den Dämpfen bestimmter Metallsalze aus, welche nach chemischer Umwandlung auf dem Glase eine festhaftende dünne Oxydschicht ausbilden. Besonders eignen sich Zinntetrachlorid und Indiumtrichlorid, welche sich in Gegenwart von Wasserdampf infolge Hydrolyse teilweise in die Oxyde umwandeln. Prinzipiell eignen sich alle in der Hitze hydrolysierenden Verbindungen, deren Kation in zwei benachbarten Wertigkeitsstufen vorkommt, zur Herstellung leitender Schichten. Bisher sind drei technische Verfahren zur Aufbringung von Zinnoxyschichten bekannt geworden, die sich sinngemäß auf andere Stoffe übertragen lassen.

Beim ersten Verfahren wird der auf 500° oder mehr erhitzte Hartglaskörper in eine alkoholische oder essigsäure Lösung von Zinnchlorid eingetaucht<sup>1</sup>. Das zweite Verfahren besteht darin, daß man Zinnchlorid (Zinnsalz) bei ca. 700° verdampft und die Dämpfe mit einem Luftstrom auf den heißen Glasgegenstand aufbläst<sup>2</sup>. Dieses Verfahren eignet sich besonders zum leitendmachen hohler Glasgegenstände. Das dritte Verfahren benutzt eine wäßrige salzsaure Lösung von Zinntetrachlorid, welche mit einem Zerstäuber in Form feinen Nebels auf den erhitzten Glas- oder Quarzgegenstand aufgeblasen wird<sup>3</sup>. Dieses Verfahren wurde von mir

als Bezugswellenlänge,  $n=2$  ( $\text{SnO}_2$ ) und  $\alpha=60^\circ$  ergibt sich Tab. 1 nach der Beziehung

$$d = \frac{m \cdot \lambda}{2 \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}} \cdot 10^8 [\text{\AA}].$$

Da jede Ordnung mit rot aufhört, kann man die Dickenzunahme während der Herstellung leicht verfolgen. Bei Schichtdicken über der fünften Ordnung werden die Schichten rau und trübe. Auch nimmt die Leitfähigkeit mit der Dicke nicht mehr so rasch zu wie bei Dicken bis zu 7000 Å.

Der Flächenwiderstand einer Schicht der 3. Ordnung, d. h. der Widerstand einer quadratischen Fläche gemessen zwischen zwei gegenüberliegenden Seiten, beträgt für reines Zinntetrachlorid als Ausgangssubstanz etwa 200 Ohm. Durch Zusatz von 1 Mol-%  $\text{SbCl}_3$  kann er auf etwa 20 Ohm herabgesetzt werden. Das entspricht einem spezifischen Widerstand von  $8 \cdot 10^{-4}$  Ohm cm. Dies ist nur eine Zehnerpotenz schlechter als bei Metallen. Diese hohe Leitfähigkeit erscheint besonders bemerkenswert, weil die Schichten im sichtbaren Bereich völlig durchsichtig sind. Durch Zusatz von 1% des dreiwertigen Aluminiumchlorids (vorherige Spalte des periodischen Systems) wird die Leitfähigkeit vermindert. Indiumchlorid-Zusatz wirkt im gleichen Sinne, wenn auch nicht derartig stark. Daraus läßt sich folgern, daß das von Verwey<sup>4</sup> und anderen entwickelte Halbleitermodell für die dünnen Schichten zutrifft.

Die Leitfähigkeit der reinen  $\text{SnO}_2$ -Schichten ohne willkürlichen Fremdstoffzusatz ist bereits sehr beträchtlich. In Anbetracht der großen Wahrscheinlichkeit, daß die hydrolytische Spaltung des  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{SnO}_2 + 4\text{HCl}$  auf der heißen Glasoberfläche nicht quantitativ abläuft, sondern daß sich ein Zinnoxychlorid bildet, liegt es nahe, das Verweysche Prinzip auch auf Anionen auszudehnen und folgendes anzunehmen: Im  $\text{SnO}_2$ -Kristall (Rutil-Gitter) befinden sich als Störstellen Chlorionen auf Sauerstoffplätzen. Dadurch werden von den Sn-Atomen, welche die Tendenz haben, je 4 Elektronen abzugeben und in den  $\text{Sn}^{4+}$ -Zustand überzugehen, nicht alle Elektronen in die chemische Bindung eingebaut, sondern da, wo statt O ein Cl-Atom eingebaut wurde, kann ein Elektron thermisch abgespalten werden und sich im Leitungs( $\text{Sn}^{3+}$ )-Band bewegen.

Ordnungszahl $m$		$d [\text{\AA}]$
1	weiß, gelb, rot	1400
2	violett, blau, grün, gelb, rot	2800
3	purpur, blau, grün, gelb, rot	4200
4	grün, rot	5600
5	grünblau, rot	7000
Weitere Ordnungen weißlich		

Tab. 1. Dicke  $d$  von Zinnoxyschichten.

benutzt. Die Dicke der hergestellten Schichten kann man auf einfache Weise aus den Interferenzfarben der einzelnen Ordnungen bei Beobachtung in weißem Licht ermitteln. Die Schichten erscheinen bei Beobachtung des reflektierten Strahls jeweils in der Komplementärfarbe der bei der zu messenden Dicke gerade ausgelöschten Wellenlänge. Mit  $\lambda=5200$  Å

<sup>1</sup> Harold McMaster, US-Pat. 2429 420 [1947].

<sup>2</sup> R. Gomer, Rev. Sci. Instr. 24, 993 [1953].

<sup>3</sup> J. McKinney Mochel, Can. Pat. 466320 [1950].

<sup>4</sup> E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman, F. C. Romeijn u. G. W. van Oosterhout, Philips Res. Rep. 5, 173 [1950].

In gleicher Weise wie mit Zinnchlorid kann man auch mit Indiumchlorid vorzüglich leitende Schichten auf Glas herstellen, deren Leitfähigkeit durch Zinn- oder Titanzusatz erhöht wird. Diese sind jedoch gegen Luftfeuchtigkeit und Säureangriff unbeständiger als die sehr widerstandsfähigen Zinnoxyschichten. Auch mit Titantetrachlorid, Siliciumtetrachlorid, Eisenchlorid und anderen Stoffen lassen sich nach ähnlichen Verfahren leitende Schichten herstellen.

An einigen Schichten wurden Hall-Konstanten und Leitfähigkeiten gemessen und daraus die Elektronenkonzentrationen und Hall-Beweglichkeiten berechnet.

Stoff, (berechnete Zusammensetzung)	Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ]	Hall-Konstante [ $\frac{\text{m}^2}{\text{Amp. sec}}$ ]	Elektronenkonzentration [ $\text{m}^{-3}$ ]	Beweglichkeit [ $\frac{\text{m}^2}{\text{Volt sec}}$ ]	Verbotene Zone [eV]	Kurzwellige Kante [ $\mu$ ]
$\text{SnO}_2$	$3 \cdot 10^3$	$-2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{26}$	$6 \cdot 10^{-4}$	4,1	
$\text{SnO}_2 + 1,5\% \text{ Sb}_2\text{O}_3$	$1 \cdot 10^5$	$-2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{27}$	$2 \cdot 10^{-3}$	4,1	1,5
$\text{In}_2\text{O}_3 + 1,5\% \text{ CdO}$	$3 \cdot 10^3$	$-2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{25}$	$6 \cdot 10^{-4}$	5,1	4,5

Tab. 2.

Die Grundgitterabsorption (langwellige Absorptionskante), welche die Breite der verbotenen Zone ergibt und die Absorption durch die Leitfähigkeitselektronen (kurzwellige Absorptionskante) wurden optisch gemessen.

Als Träger für die leitenden Schichten, an denen die Messungen vorgenommen wurden, benutzte ich Schott-Duran-Glasplatten. Die Stromzuführung und Hall-Elektroden wurden aus Indium-Metall, welches Glas- und Halbleiterschichten vorzüglich benetzt, hergestellt. Die Hall-Effektmessungen wurden mit einer Kompensationsmethode stromlos durchgeführt.

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes der Schichten erwies sich bei Messungen bis  $400^\circ\text{C}$  als positiv, nur bei Schichten ohne Fremdstoffzusatz war er schwach negativ. Dieses Verhalten ist bei Halbleitern mit sehr hoher Störstellenkonzentration bereits von Pearson und Bardeen an Silicium<sup>5</sup> und von Welker an Indiumantimonid<sup>6</sup> im Bereiche der Störleitung beobachtet worden. Wegen der hohen Konzentration der Donatoren wird die Abtrennarbeit der Elektronen praktisch zu null, so daß die Elektronenkonzentration ange-

nähert temperaturunabhängig ist. Die Leitfähigkeit nimmt dann bei Temperaturzunahme wie bei Metallen infolge Anwachsens der Streuung ab.

Wegen der großen Breite der verbotenen Zone ist der Bereich der Eigenleitung experimentell nicht zugänglich.

Durch geeignete Dotierung kann der Temperaturkoeffizient über beträchtliche Temperaturbereiche zu null gemacht werden. Ersetzt man Gitterkationen durch Fremdkationen, welche dieselbe Wertigkeit wie die ersetzten Gitterkationen haben, aber zum Unterschied zu diesen nur in einer einzigen Wertigkeitsstufe vorkommen, so beobachtet man eine starke Widerstandszunahme und zugleich die Tendenz des Temperaturkoeffizienten, positiv zu werden. In dieser Richtung wirkt beispielsweise ein Zirkonzusatz zu Zinnoxid oder ein Aluminiumzusatz zu Indiumoxyd. Dies ist durch Zunahme der Streuung bzw. Abnahme der Elektronenbeweglichkeit zu erklären. Beim Zinndioxyd bewegen sich die Leitungselektronen im  $\text{Sn}^{3+}$ -Band, jedes Leitungselektron wandelt am Orte seines jeweiligen Aufenthaltes ein  $\text{Sn}^{4+}$ -Ion in ein  $\text{Sn}^{3+}$ -Ion um. An Gitterplätzen, wo ein  $\text{Sn}^{4+}$ - durch ein  $\text{Zr}^{4+}$ -Ion ersetzt ist, welches sich nicht in  $\text{Zr}^{3+}$  umwandeln läßt, findet das Leitungselektron eine unüberwindliche Potentialschwelle vor und wird daran gestreut.

Die Ausdehnung des Grundglases übt auf den Temperaturkoeffizienten ebenfalls einen gewissen Einfluß aus. Die gleichen Schichten, die auf normalem Apparateglas eine positive Charakteristik haben, zeigen auf Quarzglas eine negative. Diese Erscheinung ist offenbar auf Kontaktveränderungen an den Korngrenzen der polykristallinen Schichten infolge Stauchung oder Dehnung der Schichten, die einen zum Träger verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben, zurückzuführen.

Es muß noch hervorgehoben werden, daß das Vorzeichen der Hall-Konstanten bei allen Schichten auf Überschußleitung hinweist. Defektleitende Schichten konnten nicht erzeugt werden.

Zur Aufklärung des optischen Verhaltens wurde die Drude-Zenersche Theorie der metallischen Absorption herangezogen<sup>7</sup>. Die Leitungselektronen werden als freies Elektronengas ohne Bindungs-

<sup>5</sup> G. L. Pearson u. J. Bardeen, Phys. Rev. **75**, 865 [1949].

<sup>6</sup> H. Welker, Z. Naturforschg. **8a**, 248 [1953].

<sup>7</sup> F. Seitz, The Modern Theorie of Solids, 1st ed., New York 1940, McGraw Hill Book Co., p. 638.



kräfte an Zentren aufgefaßt. Ihr Mitschwingungsvermögen mit dem elektrischen Vektor der einfallenden Lichtwelle wird nur von ihrer Masse bestimmt. Die kurzwellige Grenze der Reflexion liegt bei

$$\lambda = \sqrt{\frac{\pi m c^2}{n e^2}} [\text{cm}].$$

Für eine aus Tafel 1 entnommene Elektronenkonzentration von  $10^{21}$  pro  $\text{cm}^3$ , ergibt sich diese Grenze, wenn man die Ruhemasse  $m$  der Elektronen einsetzt, zu  $1,3 \mu$ , die gemessenen Werte, ebenfalls in Tab. 1 enthalten, zeigen gute Übereinstimmung mit den berechneten. Die kurzwellige Absorptionskante liegt also im nahen Ultraroten. Das ist plausibel, denn die Schichten aus  $\text{SnO}_2$  mit 1,5% Sb-Zusatz zeigen bei größerer Dicke einen bläu-

lichen Schimmer. Steigert man den Antimon-Zusatz (größere Elektronenkonzentration), dann werden sie tiefblau und bei 4% Zusatz erscheinen sie blauschwarz. Setzt man einer  $\text{SnCl}_4$ -Lösung mit hohem  $\text{SbCl}_3$ -Gehalt, welche blaue Schichten ergeben würde, einige Prozent eines niederwertigen Chlorids zu, etwa  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{MnCl}_2$ , und sprüht sie dann auf das erhitzte Glas auf, so werden die Schichten im Einklang mit den entwickelten Vorstellungen wieder farblos.

Für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. Dr. W. Hanle, für Überlassung von Apparaten der Forschungsgemeinschaft zu vielem Dank verpflichtet. Die Messungen der Ultrarotabsorption wurden von der Firma Ernst Leitz GmbH., Wetzlar, freundlicherweise durchgeführt.

## Die Strahlungsverluste bei der inneren Umwandlung

Von K. BAUMANN und H. ROBL

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Wien

(Z. Naturforschg. **9a**, 511—515 [1954]; eingegangen am 10. April 1954)

Die innere Bremsstrahlung von Konversionselektronen, die Brown und Stump bereits experimentell untersucht haben, wird theoretisch behandelt. Unter Beschränkung auf K-Elektronen wird eine Näherung für kleine Kernladungszahlen verwendet. Die differentielle Übergangswahrscheinlichkeit wird sowohl für magnetische, als auch für elektrische Multipolübergänge beliebiger Ordnung angegeben. Es wird gezeigt, daß die Energie- und Winkelverteilung energiereicher Lichtquanten von der nur für kleine Strahlungsverluste gültigen Formel von Chang und Falkoff abweicht. Sie weist bei kleinen Kernladungszahlen ausgeprägte Maxima auf.

Für die Wahrscheinlichkeit der Abstrahlung eines Photons der Energie  $k$  durch ein Elektron beim Übergang vom Energieimpulsvektor  $g_\mu$  auf  $p_\mu$  ergibt sich im Limes  $k \rightarrow 0$  durch Spezialisierung einer allgemeinen Formel<sup>1</sup>

$$d\Phi = \omega d\Omega_p \frac{\alpha}{4\pi^2} \sum_\mu \left( \frac{g_\mu}{g_\lambda k^\lambda} - \frac{p_\mu}{p_\lambda k^\lambda} \right)^2 k dk d\Omega_k, \quad (1)$$

wobei  $\omega d\Omega_p$  die Wahrscheinlichkeit für den Prozeß ohne Photon bedeutet, und  $a_\lambda b^\lambda = a_0 b_0 - \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ ;  $\mu$  ist über die beiden Polarisationsrichtungen zu summieren.

Wenn das Elektron im Anfangszustand ruht, ergibt (1) sofort

$$d\Phi = w \frac{\alpha}{2\pi k} \frac{p^2 \sin^2 \Theta}{(E - p \cos \Theta)^2} \sin \Theta d\Theta dk, \quad (2)$$

einen schon von Chang und Falkoff<sup>2</sup> auf halb-klassischem Wege gewonnenen Ausdruck. In (2) wurde  $E$  für  $p_0$  geschrieben,  $\Theta$  ist der Winkel zwischen  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{k}$  und  $w = \int \omega d\Omega_p$ . Hier und im folgenden ist  $\hbar = c = m = 1$  gesetzt, außerdem verwenden wir Heavisidesche Einheiten.

Brown und Stump<sup>3</sup> untersuchten die innere Bremsstrahlung, die bei der inneren Umwandlung in  $\text{Ba}^{137}$  auftritt. Sie fanden in ihrem Meßbereich eine im wesentlichen isotrope Winkelverteilung, im Gegensatz zu der starken Anisotropie in (2). Es bleibt nun zu untersuchen, wie weit (2) durch eine strengere Rechnung verändert wird.

Wir beschreiben den Zwischen- und Endzustand des Elektrons näherungsweise durch ebene Wellen und verwenden für seinen Anfangszustand in der

<sup>1</sup> J. Schwinger, Phys. Rev. **76**, 790 [1949]; L. M. Brown u. R. P. Feynman, Phys. Rev. **85**, 231 [1952]; K. Baumann, Acta Phys. Austriaca **7**, 248 [1953].

<sup>2</sup> C. S. W. Chang u. D. L. Falkoff, Phys. Rev. **76**, 365 [1949].

<sup>3</sup> H. B. Brown u. R. Stump, Phys. Rev. **90**, 1061 [1953].